

#6

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 8月14日

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第235387号

出 願 人
Applicant(s):

日本製箔株式会社

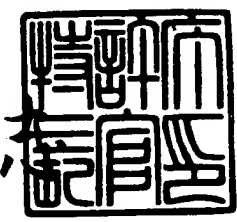
RECEIVED
MAR -9 2000
TC 1700 MAIL ROOM

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1998年10月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山 佐 建 彦



【書類名】 特許願

【整理番号】 1067

【提出日】 平成 9年 8月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 異形孔を持つ二次電池用集電体及びその製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市山寺町笹谷 6 1 - 8 日本製箔株式会社滋賀工場内

【氏名】 芦澤 公一

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県草津市山寺町笹谷 6 1 - 8 日本製箔株式会社滋賀工場内

【氏名】 森 厚

【特許出願人】

【識別番号】 000231626

【氏名又は名称】 日本製箔株式会社

【代表者】 富永 三壽

【代理人】

【識別番号】 100089152

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥村 茂樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011051

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特平 9-235387

【包括委任状番号】 9101655

【書類名】 明細書

【発明の名称】 異形孔を持つ二次電池用集電体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の貫通孔が設けられている金属箔からなる集電体であって、下記の式（1）及び（2）を満足する貫通孔が設けられていることを特徴とする異形孔を持つ二次電池用集電体。

記

$$0.05 \leq S \leq 50 \quad \dots (1)$$

$$1.30 \leq M/N \leq 100 \quad \dots (2)$$

【但し、式中、Sは貫通孔の面積（mm²）を表わし、Mは貫通孔の周長（mm）を表わし、Nは面積Sを持つ仮想円の周長（mm）を表わす。】

【請求項2】 金属箔の厚みが5～100μmである請求項1記載の異形孔を持つ二次電池用集電体。

【請求項3】 多数の凸部を持つ凹凸ロールと平滑ロールとの間に、無孔金属箔を所定の線圧下で通すことにより、該凹凸ロールの凸部が押圧した無孔金属箔の箇所に貫通孔を設けることを特徴とする請求項1記載の異形孔を持つ二次電池用集電体の製造方法。

【請求項4】 多数の凸部を持つ凹凸ロールと平滑ロールとの間に、無孔金属箔を一定の線圧下で通すことにより、該凹凸ロールの凸部が押圧した無孔金属箔の箇所に、貫通孔を設けた後、一對の金属製平滑ロール間に通すことにより、貫通孔の周縁に生じたバリを除去することを特徴とする請求項1記載の異形孔を持つ二次電池用集電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、二次電池、特にリチウム系二次電池に用いる集電体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

二次電池は、基本的には、正極、負極、正極と負極とを絶縁するセパレーター、及び正極と負極との間でイオンの移動を可能にするための電解液で構成されている。正極及び負極は、金属箔からなる集電体の表面に、各種の活物質が塗布されてなるものである。例えば、リチウム系二次電池においては、正極として、コバルト酸リチウム等を含む活物質がアルミニウム箔よりなる集電体に塗布されてなるものが用いられ、一方、負極としては、難黒鉛化カーボン等を含む活物質が銅箔よりなる集電体に塗布されてなるものが用いられている。

【0003】

一般に、アルミニウム箔や銅箔等の各種金属箔面に、各種の活物質を塗布した場合、金属箔と活物質とが一体化しにくく、比較的、活物質が脱落しやすいということがあった。二次電池作成の際、例えば、正極及び負極の巻き上げの際に、活物質が脱落すると、所望の容量を持つ二次電池が得られないという欠点が生じる。また、二次電池を作成した後に、活物質が脱落すると、二次電池の充放電容量が徐々に低下してゆくという欠点が生じる。

【0004】

このため、活物質中に混合するバインダーとして、金属箔との親和性に優れたものを用いることが行なわれている。また、金属箔としても、その表面が、各種バインダーとの親和性に優れたものを採用することが行なわれている。例えば、特開平7-201332号公報には、銅箔表面に、ベンゾトリアゾール等のアゾール系皮膜を形成し、活物質中のバインダーと銅箔との一体化を向上させ、活物質の脱落を防止する技術が記載されている。

【0005】

一方、このような方法とは異なり、金属箔に貫通孔を形成し、金属箔の表裏面に塗布される活物質等を、貫通孔を通して一体化することによって、活物質の脱落を防止する技術も知られている。確かに、この方法は、貫通孔を通して、表裏面の活物質等が一体化されるため、活物質の脱落防止には効果的なものである。しかし、貫通孔の端縁周と活物質等との密着性或は金属箔と活物質等との密着性は、依然として不十分であり、大きな外力が負荷されると、活物質が脱落する恐れがあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、貫通孔の周縁を複雑な異形形状（即ち、異形孔）とすることによって、活物質等を貫通孔の端縁周に食い込ませ、貫通孔の端縁周と活物質等との密着性を向上させることによって、活物質の脱落をより効果的に防止しようというものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、多数の貫通孔が設けられている金属箔からなる集電体であって、この貫通孔の面積を S とし、貫通孔の周長を M とし、この貫通孔の面積 S を持つ仮想円の周長を N とした場合、 $0.05 \leq S \leq 50$ 、及び $1.30 \leq M/N \leq 100$ なる条件を、各貫通孔が満足することを特徴とする異形孔を持つ二次電池用集電体及びその製造方法に関するものである。

【0008】

本発明においては、集電体を構成する金属箔としては、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔、銅箔又は銅合金箔等が用いられる。リチウム系二次電池の場合、正極に用いる集電体は、一般的にアルミニウム箔又はアルミニウム合金箔であり、一方、負極に用いる集電体は、一般的に銅箔又は銅合金箔である。本発明においては、また、アルミニウム箔や銅箔以外の金属箔を用いて集電体とすることもできる。二次電池においては、その他の金属箔が用いられる場合もあるからである。集電体の厚みは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲で良く、一般的には、 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度である。リチウム系二次電池に用いられるアルミニウム箔製の集電体は $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、銅箔製の集電体は $8 \sim 25 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。なお、銅箔としては、圧延銅箔（圧延法で得られる銅箔）であっても、電解銅箔（電解法で得られる銅箔）のいずれであっても良い。

【0009】

本発明の特徴は、集電体に設けられた各貫通孔が特定の形状となっている点にある。第一に、各貫通孔の面積 S が $0.05 \sim 50 \text{ mm}^2$ の範囲内にあることである。貫通孔の面積とは、水平に置いた集電体を、その垂直上方から見たときに

、各貫通孔の占める面積のことである。従って、集電体をその垂直上方から顕微鏡写真等で撮影し、撮影された貫通孔を画像解析等の手段を用いて、貫通孔の面積 S を容易に得ることができる。貫通孔の面積が 0.05 mm^2 未満であると、貫通孔に活物質やバインダー等が入り込みにくく、貫通孔の端縁周に活物質等が食い込みにくくなり、集電体と活物質等の密着性が低下し、活物質等が脱落しやすくなるので、好ましくない。また、貫通孔の面積が 50 mm^2 を超えると、集電体中に占める貫通孔の全面積が相対的に広くなりすぎて、集電体の機械的強度が低下し、集電体を巻き上げて二次電池を作成する際に、集電体が破断する恐れがある。

【0010】

第二に、貫通孔の周長を M とし、貫通孔の面積 S を持つ仮想円の周長を N とした場合、 M/N の値が、 $1.30\sim 100$ の範囲にあることである。ここで、貫通孔の周長 M は、各貫通孔を顕微鏡写真等で撮影し、画像解析等の手段で、その実際の寸法を測れば、容易に得ることができる。一方、仮想円の周長 N は、貫通孔の面積 S を測定し、 $S=\pi r^2$ の式から r の値を算出し、更に $2\pi r$ を求めれば、これが N となる。そして、本発明においては、 M/N の値が $1.30\sim 100$ となるようにする。 M/N の値が 1.30 未満であると、貫通孔の端縁周が複雑な形状とならず、活物質等が端縁周に食い込みにくくなり、端縁周と活物質等との密着性が不十分になって、活物質が脱落しやすくなるので、好ましくない。また、 M/N の値が 100 を超えても、活物質の脱落防止の効果が飽和状態となり、もはや向上しない傾向となる。

【0011】

本発明に係る集電体に設けられた貫通孔の形状は、基本的には、円、正六角形、正方形、正三角形、楕円形等の定形ではなく、不定形の異形となっている。例えば、図1や図2に示されるような異形となっている。図1の場合には、貫通孔の周縁において、楔形となって切れ込んでいる箇所が存在し、この楔形の箇所に、活物質等が食い込み、端縁周と活物質等との密着性が向上するのである。また、図2の場合には、貫通孔の周縁において、凹んだ箇所が存在し、この凹んだ箇所に、活物質等が食い込み、端縁周と活物質等との密着性が向上するのである。

本発明における貫通孔の形状は、図1や図2に記載されたものに限られず、 M/N の値が1.30~100の範囲のものであれば、どのようなものであっても良いことは言うまでもない。 M/N がこの範囲内であれば、貫通孔の周縁が比較的複雑な異形となり、端縁周と活物質等との密着性が向上するのである。このような異形の貫通孔は、集電体に多数設けられているのであり、例えば、貫通孔間のピッチは0.5~10mm程度でよく、貫通孔の密度は1~400個/ cm^2 程度で良い。

【0012】

本発明における二次電池用集電体は、特定の異形の貫通孔を多数設ければ良いものであり、どのような方法によって製造しても良い。最も好ましい方法としては、以下の如き、エンボス法が挙げられる。まず、無孔銅箔や無孔アルミニウム箔等の無孔の金属箔を準備する。ここで、無孔という意味は、上記した0.05~50 mm^2 程度の面積を持つ貫通孔が開いていないという意味であり、ピンホールが存在しないという意味ではない。従って、極めて小さな径のピンホールは存在していても、それは無孔金属箔の範疇に包含される。

【0013】

そして、この無孔金属箔を、多数の凸部を持つ凹凸ロールと平滑ロールとの間に、所定の線圧下で通す。そうすると、凹凸ロールの凸部が無孔金属箔を押圧し、この押圧した区域において、無孔金属箔が破壊される。この無孔金属箔の破壊の様子は、線圧によって異なる。例えば、比較的線圧を低く設定すると、この破壊は、金属箔を引きちぎったような様様となり、引きちぎって得られたような貫通孔（異形孔）が開く。即ち、図1に示す如き形状の貫通孔となる。一方、線圧を比較的高く設定すると、この破壊は、金属箔を打ち抜いたような様様となり、打ち抜き孔の如き貫通孔（異形孔）が開く。即ち、図2に示す如き形状の貫通孔となる。線圧をどの程度に設定することによって、破壊の様子が異なってくるかについては、金属箔の種類、凹凸ロールの材質、平滑ロールの材質、凹凸ロールや平滑ロールの回転速度等によって変わってくるものであり、確定的なものではない。

【0014】

凹凸ロールの材質は一般的には金属製であり、一方、平滑ロールは一般的にはゴム製等の弾性ロールが用いられる。平滑ロールが弾性ロールとなっていることにより、凹凸ロールの凸部が弾性ロールに侵入しやすくなり、無孔金属箔に貫通孔が開きやすくなる。また、凹凸ロールの凸部は、多数の貫通孔が無孔金属箔が開けられるように、凹凸ロール表面に多数設けられている。凸部先端形状は、異形でなくても良く、例えば、円形、四角形、三角形、六角形等の定形であって良い。また、凸部先端面積も任意で良く、好ましくは $0.05 \sim 50 \text{ mm}^2$ 程度で良い。

【0015】

凹凸ロールと平滑ロールとの間に通すことによって、金属箔に異形の貫通孔が設けられるが、貫通孔の周縁の金属箔裏面（金属箔が平滑ロールと接触した面）にバリ（ギザギザの出っ張り）が生じることがある。特に、凹凸ロールと平滑ロール間の線圧を比較的高く設定した場合に、バリが生じやすい。このようなバリが存在すると、正極用集電体と負極用集電体とがセパレーターを貫通して接触し、二次電池が短絡する可能性がある。従って、このバリは、その出っ張りの程度が少なければそのままが良いが、除去するのが一般的である。バリの除去方法としては、例えば、貫通孔が設けられた金属箔を、一對の金属製平滑ロール間に通す方法が挙げられる。即ち、一對の金属製平滑ロールが、任意の線圧で貫通孔が設けられた金属箔を押圧することによって、貫通孔の周縁に生じたバリは、端縁周の内壁面に押し込まれる。この結果、貫通孔の周縁に生じたバリが除去されるのである。

【0016】

以上の如き方法によって、比較的複雑な異形の貫通孔（異形孔）を多数有する金属箔よりなる集電体が得られるのである。このような集電体は、リチウムイオン電池、金属リチウム電池、ポリマー電池等のリチウム系二次電池の集電体として好適に用いられる。また、リチウム系二次電池以外の二次電池の集電体としても、好適に用いられる。

【0017】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明は、集電体に設けられた多数の貫通孔の周縁が、特定の複雑な異形となっているため、集電体の表裏面に塗布された活物質等が、貫通孔の端縁周食い込み、脱落しにくくなるという技術的思想に基づいて解釈されるべきである。

【0018】

実施例 1

まず、幅 25 cm、長さ 300 m、厚さ 18 μ m の無孔の圧延銅箔を準備した。この圧延銅箔を、以下の如き凹凸ロールと平滑ロールとの間に、線圧が 7.5 kg/mm となるようにして、20 m/min の送り速度で通した。凹凸ロールは、幅方向及び軸方向のそれぞれにピッチ 5 mm の間隔で配された凸部を持つものであり、各凸部先端は直径 0.8 mm の円形状のものである。また、この凹凸ロールは金属製であり、ロール径は直径 200 mm で、ロール幅 300 mm のものである。一方、平滑ロールは、表面が NBR（ネオブタジエンラバー）で被覆されたゴム製ロールであり、ロール径は直径 250 mm で、ロール幅 300 mm のものである。

【0019】

この結果、無孔の圧延銅箔には、凹凸ロールの凸部に対応する箇所に貫通孔が設けられた。この貫通孔の形状は、図 1 に示す形状に近似したものであった。そして、この貫通孔の面積 S 、貫通孔の周長 M 、面積 S を持つ仮想円の周長 N を測定及び算出した結果、 $S = 0.50 \text{ mm}^2$ で $M/N = 2.5$ であった。この集電体の両面に、難黒鉛化カーボンよりなる活物質とフッ素系バインダーとの混合物を塗布したところ、活物質の脱落が少なく、リチウムイオン二次電池の負極として好適に用いられるものであった。

【0020】

実施例 2

凹凸ロールと平滑ロールとの間の線圧を、20 kg/mm とする他は、実施例 1 と同様にして、凹凸ロールの凸部に対応する箇所に貫通孔を設けた銅箔を得た。この銅箔に設けられた貫通孔の形状は、図 2 に近似した形状を持つものであり

、また、貫通孔の周縁の銅箔裏面（平滑ロールに接触した銅箔面）には、比較的大きなバリが形成されていた。この孔開き銅箔を、一対の金属製平滑ロール間（ロール径250mm，ロール幅300mm）に、線圧が4.4kg/mmとなるようにして、20m/minの送り速度で通した。

【0021】

この結果、貫通孔の周縁の銅箔裏面に形成されていたバリは、概ね除去されていた。そして、実施例1と同様にして、S、M及びNを測定及び算出したところ、 $S = 0.50\text{mm}^2$ で、 $M/N = 3.5$ であった。この集電体の両面に、難黒鉛化カーボンよりなる活物質とフッ素系バインダーとの混合物を塗布したところ、活物質の脱落が少なく、リチウムイオン二次電池の負極として好適に用いられるものであった。

【0022】

比較例1～4

実施例1で用いた無孔の圧延銅箔に、ポンチを用いて、面積 0.50mm^2 の円形の貫通孔を多数設けて、集電体を得た（比較例1）。同様にして、正六角形（比較例2），正方形（比較例3），正三角形（比較例4）の貫通孔を、各々多数設けた集電体を得た。貫通孔が円形の場合、 M/N は1.00であり、正六角形の場合は1.05であり、正方形の場合は1.13であり、正三角形の場合は1.29である。

【0023】

この四種類の各集電体の両面に、難黒鉛化カーボンよりなる活物質とフッ素系バインダーとの混合物を塗布したところ、実施例1及び2の集電体に比べて、活物質の脱落が多く見られた。

【0024】

【作用及び発明の効果】

本発明は、多数の貫通孔が設けられている金属箔からなる二次電池用集電体であって、その貫通孔の周縁が複雑な異形の形状となっているため、集電体の表裏面に塗布された活物質やバインダー等は、貫通孔の端縁周に食い込むと共に、表裏面の活物質等が一体化する。従って、活物質等と貫通孔の端縁周との密着性が

向上し、集電体の表裏面に塗布された活物質等が、脱落しにくいという効果を奏する。

【0025】

この結果、活物質等が塗布された集電体（二次電池用正極又は負極）を巻き上げて、二次電池を作成する際にも、活物質等の脱落が少なく、所望の容量を持つ二次電池が作成しやすいという効果を奏する。また、二次電池を作成した後も、活物質等の脱落又は活物質等と集電体との離隔を防止でき、充放電容量の低下を防止でき、二次電池の寿命を長くすることができるという効果も奏する。

【0026】

また、本発明に係る集電体は、無孔金属箔を凹凸ロールと平滑ロールとの間に通すという方法によって、容易に且つ合理的に得ることができる。更に、凹凸ロールと平滑ロールとの間に通した後、一対の金属製平滑ロール間に通すという方法によって、貫通孔の周縁にバリが生じた場合でも、容易に且つ合理的にバリを除去しうることができる。依って、このような方法を採用すれば、本発明に係る集電体を比較的安価に且つ効率的に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一例に係る集電体表面の拡大図であり、一個の貫通孔の形状を模式的に示した図である。

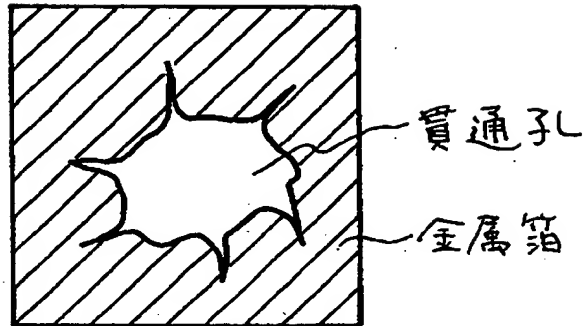
【図2】

本発明の一例に係る集電体表面の拡大図であり、一個の貫通孔の形状を模式的に示した図である。

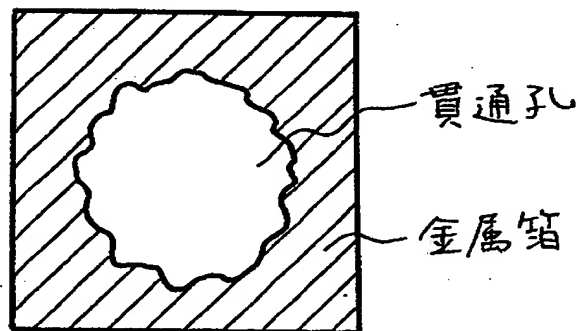
【書類名】

図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属箔の表裏面に塗布された活物質が脱落しにくい二次電池用集電体を提供する。

【解決手段】 金属箔に多数の貫通孔を設け、この貫通孔の周縁を複雑な異形とし、端縁周に活物質やバインダー等を食い込ませることによって、金属箔よりなる集電体の表裏面に塗布された活物質等の脱落を防止する。この貫通孔の面積 S は、 $0.05 \sim 50 \text{ mm}^2$ である。貫通孔の周長を M とし、面積 S を持つ仮想円の周長を N とした場合、 M/N の値は、 $1.30 \sim 100$ の範囲内である。このような多数の貫通孔を持つ集電体は、多数の凸部を持つ凹凸ロールと平滑ロールとの間に、無孔金属箔を所定の線圧下で通すことにより、得ることができる。また、貫通孔の周縁にバリが生じている場合には、この後、一对の金属製平滑ロール間に通すことにより、貫通孔の周縁に生じたバリを除去することもできる。

【選択図】 図1

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000231626

【住所又は居所】

大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

【氏名又は名称】

日本製箔株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100089152

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区淡路町2丁目2番6号 大洋ビ
ル5階

【氏名又は名称】

奥村 茂樹

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231626]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

氏 名 日本製箔株式会社